

**Europäisches  
Patentamt****European  
Patent Office****Office européen  
des brevets**

02 11. 2004

REC'D 2 5 NOV 2004

WIPO

PCT

**Bescheinigung****Certificate****Attestation**

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

**Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°**

03104133.8

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

**R C van Dijk**



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03104133.8  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 10.11.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit mindestens zwei  
Küpenfarbstoffen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

D06P/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI

**Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit mindestens zwei Küpenfarbstoffen**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit einer Mischung aus mindestens zwei Küpenfarbstoffen.

Das Färben von cellulosehaltigen Textilmaterialien mit Küpenfarbstoffen ist allgemein bekannt. Um dem wasserunlöslichen Küpenfarbstoff die erforderliche Substantivität zu verleihen, d.h. um ihn auf dem Textilmaterial zu fixieren, muss er zunächst durch Reduktion (Verküpfung) in eine substantive wasserlösliche Leukoform überführt und dann durch Oxydation wieder zum Farbstoffpigment entwickelt werden.

Normalerweise wird als Farbstoff beim Färben von Jeanswaren nur Indigo und als Faser nur 100%ige Baumwolle verwendet. Leukoindigo zieht bei einem einmaligen Färbevorgang nur zu etwa 10 bis 20% auf die Faser auf. Wegen dieser niedrigen Baderschöpfung ist das Färben mit Indigo nach diskontinuierlichen Ausziehverfahren nicht sehr stark verbreitet. Es ist daher üblich, den Färbeprozess kontinuierlich in mehreren Zügen, d.h. in mehreren Schritten, durchzuführen. Verwendet werden daher sehr lange Maschinen mit 8-10 Einheiten, bestehend aus je einem Auftragsaggregat für die Küpe (Foulard) und anschliessendem Luftgang für die Rückoxidation. Bei diesem Verfahren, welches nur das Färben von Garn als Kabel bzw. Strang oder als Garnschar, aber nicht das Färben von Stückware oder Wickelkörpern erlaubt, wird der verküpte Indigofarbstoff aus mehreren grossvolumigen Färbeflotten mit niedriger Farbstoffkonzentration durch mehrmaliges kurzes Tauchen sowie Abquetschen und Oxidieren in den zwischengeschalteten Luftgängen appliziert.

Die Küpe hat dabei in allen Fällen Raumtemperatur, weshalb der Foulard nicht beheizbar ist. Auf diese Weise erhält man eine Indigo-Färbung, bei der der Farbstoff praktisch nur die äusseren Fasern der Garne anfärbt und diese Fasern selbst nur sehr oberflächlich angefärbt werden (ring dyeing). Durch Abrasion in Stone-wash-Behandlungen wird der Farbstoff besonders an exponierten Stellen der konfektionierten Jeansware weggescheuert. Dadurch entsteht der vom Markt gewünschte, gut sichtbare Alterungsprozess, der sich auch bei den Haushaltswäschen fortsetzt.

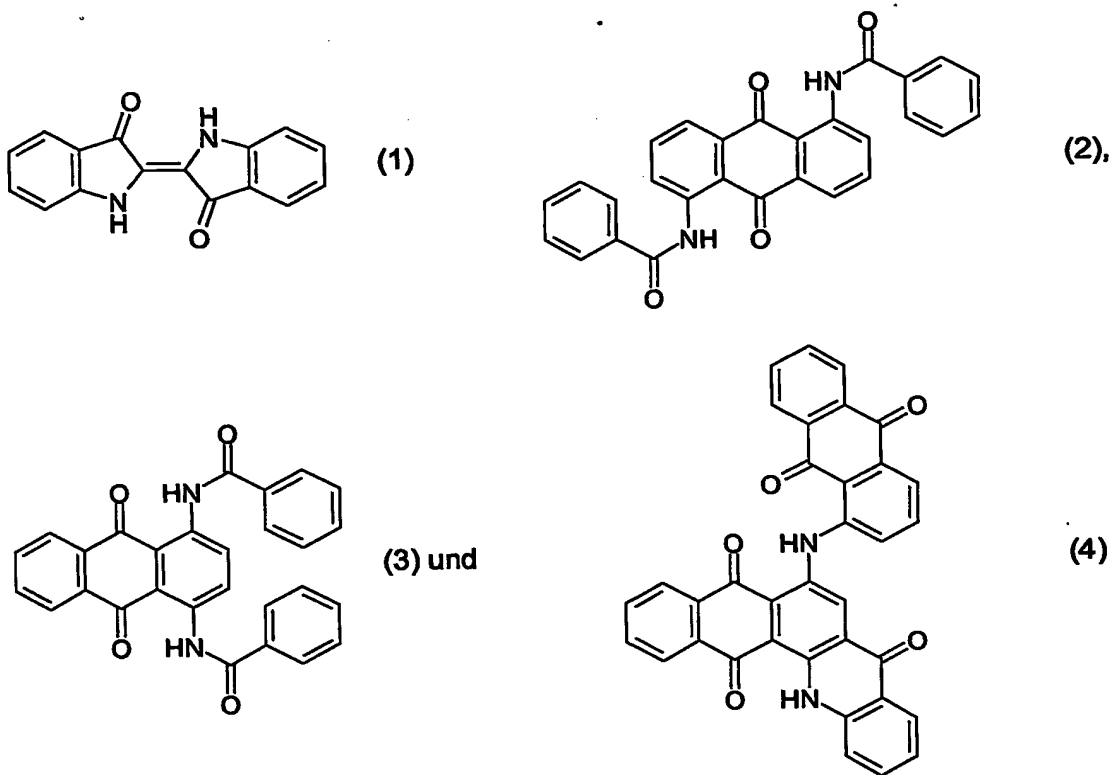
Das Färben von Kettgarn für Denim erfolgt üblicherweise auf zwei Maschinentypen, die Strang- bzw. Kabelfärbemaschine, bei dem die Kettgarne in mehrere Stänge bzw. Kabel zusammengefasst werden (rope dyeing), oder die Breitfärbemaschine, bei der die Kette breit gefärbt wird (slasher dyeing). In das Färbeverfahren integriert ist ein Schlichteprozess. Im Anschluss wird das gefärbte Garn mit einem ungefärbten, rohen Schussgarn verwoben.

Die Farbausbeute von Indigo im Bereich um pH 11 ist wesentlich höher als bei pH 12,5 bis 13. Zudem ist im höheren pH-Bereich die Diffusion von Indigo in die Faser grösser, was den für Jeans gewünschten Oberflächen-Effekt reduziert. Weiterhin ist es mit den üblichen Verfahren ausserordentlich schwierig, den pH im gewünschten Bereich um 11 zu halten. In industriellen Indigo-Färbemaschinen ist zudem keine Alkali-Dosiereinheit mit pH-Kontrolle für alle Färbebäder vorhanden.

Neben den traditionell blauen Jeans besteht eine Nachfrage nach Jeanswaren, die andere Farbtöne abdecken und ebenfalls den gewünschten „stone-wash“-Effekt aufweisen. Im Gegensatz zu Indigo zeichnen sich die meisten Küpenfarbstoffe in ihrer Leukoform jedoch durch eine höhere Affinität zur Faser und damit durch eine höhere Baderschöpfung aus, weshalb sich ringgefärbtes Garn unter den Bedingungen der Indigo-Färberei kaum herstellen lässt. Diese Küpenfarbstoffe lassen sich deshalb nicht unter den üblichen Bedingungen der Indigo-Färberei applizieren.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Färben von Baumwolle in weiteren nicht-indigoiden Farbtönen bereitzustellen, dass sich unter den Bedingungen der Indigo-Färberei auf den üblichen Maschinentypen durchführen lässt und ein breites Farbspektrum erschliesst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien, wobei man das Fasermaterial mit mindestens zwei Küpenfarbstoffen aus der Gruppe der Formeln



in Kontakt bringt.

Vorzugsweise werden im erfindungsgemässen Verfahren zwei oder drei Küpenfarbstoffe aus der Gruppe der Formeln (1), (2), (3) und (4) verwendet.

Im erfindungsgemässen Verfahren ist einer der Küpenfarbstoffe beispielsweise der Farbstoff der Formel (1).

Das erfindungsgemässe Verfahren wird z.B. bei einem pH-Wert von 10,2 bis 11,5, vorzugsweise 10,8 bis 11,4, durchgeführt.

Der pH-Wert lässt sich in vorteilhafter Weise einstellen, indem man anstelle des üblicherweise in der Indigo-Färberei verwendeten Natriumhydroxids Natriumcarbonat als Alkali verwendet. Damit wird der pH-Wert in den Färbebädern wesentlich stabiler und somit auch die Farbausbeute der Einzelfarbstoffe höher. Diese Verbesserung der pH-Steuerung ist dringend notwendig, wenn statt des üblicherweise verwendeten Indigos eine Kombination von z.B. zwei oder drei Farbstoffen verwendet wird, deren Farbausbeute in unterschiedlicher Weise vom pH-Wert abhängt.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird Natriumcarbonat z.B. in einer Menge von 5 bis 15 g/l, vorzugsweise 8 bis 12 g/l, verwendet.

Die Menge der, der Färbeflotte zugesetzten Küpenfarbstoffmischung richtet sich nach der gewünschten Farbstärke. Im allgemeinen haben sich Mengen von 0,001 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten cellulosehaltigen Fasermaterials, bewährt.

Die Färbeflotten enthalten neben der Küpenfarbstoffmischung und dem Alkali die für die Küpenfärberei üblichen Hilfschemikalien. Besonders zu erwähnen sind die Reduktionsmittel, wobei z.B. Hydrosulfit (Dithionit), wie z.B. Natriumhydrosulfit (Natriumdithionit) in Betracht kommt.

Zusätzlich kann die Färbeflotte noch weitere Färbereihilfsprodukte enthalten, z.B. Elektrolyte wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat oder handelsübliche Netz-, Egalisier- und Dispergiermittel.

Die Küpenfarbstoffmischung kann aus einer wässrigen Lösung nach den in der Küpenfärberei üblichen Foulard- oder Ausziehverfahren appliziert werden. Das Foulardverfahren ist bevorzugt. Das Flottenverhältnis ist von den apparativen Gegebenheiten, vom Substrat und der Aufmachungsform abhängig. Es kann in weiten Bereichen variieren, z.B. 1:4 bis 1:100, vorzugsweise 1:6 bis 1:20.

Das Färbeverfahren kann bei Temperaturen von z.B. 20 bis 110°C, insbesondere 20 bis 80°C, durchgeführt werden. Bevorzugt wird das erfindungsgemässe Verfahren bei ca. 20°C, d.h. Raumtemperatur, durchgeführt. Dabei entfällt die Notwendigkeit einer Heizvorrichtung zur Erwärmung der Färbeflotte.

Vorteilhafterweise führt man den Färbeprozess kontinuierlich in mehreren Zügen durch. In mehreren Zügen bedeutet dabei mindestens zwei, drei, vier, fünf oder sechs, vorzugsweise mindestens vier, fünf oder sechs Züge. Als Obergrenze werden z.B. acht, neun oder zehn Züge durchgeführt. Bevorzugt ist das Färben in vier bis zehn, insbesondere sechs bis acht Zügen.

Vorteilhaft lässt sich der erfindungsgemässe Färbeprozess auf den üblichen Maschinentypen, z.B. der Strangfärbemaschine oder der Breitfärbemaschine, durchführen, die in der industriellen Indigo-Färberei stark verbreitet sind.

Als cellulosehaltige Fasermaterialien kommen insbesondere nicht vorbehandelte Cellulose in Betracht, wie z.B. Hanf, Leinen, native Baumwolle, sowie Fasermischungen z.B. solche aus Polyacryl/Baumwolle oder Polyester/Baumwolle. Ferner sind auch Fasermaterialien auf der Basis regenerierter Cellulose (Viskose) geeignet. Das Cellulosematerial kann dabei in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, z.B. als loses Material, Garn, Gewebe, Vlies oder Gewirke.

Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens kann cellulosehaltiges Fasermaterial, z.B. Garn als Strang bzw. Kabel oder als Gamschar, vorteilhaft und zuverlässig in nicht-indigoiden Farbtönen gefärbt werden.

Die im erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Küpenfarbstoffmischungen sind neu. Zum Gegenstand der Erfindung gehören daher auch Farbstoffmischungen, enthaltend mindestens zwei Farbstoffe aus der Gruppe der Formeln (1), (2), (3) und (4). Vorzugsweise enthält die erfindungsgemässe Farbstoffmischung zwei oder drei Küpenfarbstoffe aus der Gruppe der Formeln (1), (2), (3) und (4).

Die Küpenfarbstoffe der Formel (1), (2), (3) und (4) zeichnen sich untereinander durch eine gute Kombinierbarkeit aus.

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren bzw. den erfindungsgemässen Farbstoffen erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch eine hohe Reibechtheit und eine gute Egalität aus und weisen weiterhin gute Farbausbeuten, eine gute Lichtechtheit und gute Nassechtheiten auf. Mit dem erfindungsgemässen Verfahren lässt sich stark ringgefärbtes Kettgarn herstellen, welches nach entsprechender Behandlung den gewünschten „Stone-wash“-Effekt aufweist.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, und Prozentangaben beziehen sich auf

Gew.-%, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

**Beispiel 1:** 100 ml einer Färbeflotte (Küpe) werden hergestellt, indem man 20 g/l einer Farbstoff-Formulierung in Wasser dispergiert, die 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (2) und 10 Gew.-% Dispergator enthält. Zusätzlich dispergiert man in dieser Mischung 40 g/l einer Farbstoff-Formulierung, die 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (3) und 10 Gew.-% Dispergator enthält. Anschliessend löst man in der erhaltenen Mischung 16 g/l kalziniertes Soda und 4 g/l Natriumhydrosulfit (Natriumdithionit).

In dieser bei Raumtemperatur gehaltenen Färbeflotte werden 4 g eines Gewebestücks aus 100% gebleichter Baumwolle für 20 Sekunden eingetaucht. Das Gewebestück wird anschliessend auf einem Foulard auf 70% Flottenaufnahme abgequetscht und, zur Rückoxidation des Farbstoffs, 80 Sekunden an der Luft entwickelt.

Die Schritte Eintauchen, Abquetschen und Luftgang werden mit dem gleichen Gewebestück und der gleichen Färbeflotte insgesamt acht mal durchgeführt. Dabei wird der pH-Wert der Färbeflotte durch periodische Zugabe von 10%iger Natriumhydroxyd-Lösung zwischen 11.3 und 11.4 gehalten. Die Färbung wird dann kalt und warm gespült und anschliessend getrocknet.

Man erhält eine egale, orangefarbene Baumwoll-Färbung von hoher Farbstärke mit der typischen, im Faserquerschnitt ringförmigen Farbstoffverteilung, bei der sich die Farbstoffe nur an der Oberfläche der Faser befinden (sichtbar mittels Mikroskop). Die Färbung ergibt die typischen Abrieb-Muster in „stone-wash“-Behandlungen, wie bei kommerziellen, klassischen Denim-Waren.

**Beispiel 2:** Verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der dort beschriebenen Farbstoff-Formulierungen, 30 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (4) und 10 Gew.-% Dispergator, 10 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (3) und 10 Gew.-% Dispergator und 5 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (2) und 10 Gew.-% Dispergator, so erhält man eine egale, braune Baumwoll-Färbung von hoher Farbstärke mit der typischen, im Faserquerschnitt ringförmigen Farbstoffverteilung, bei der sich die Farbstoffe nur an der Oberfläche der Faser befinden (sichtbar mittels Mikroskop). Die Färbung ergibt die typischen Abrieb-Muster in „stone-wash“-Behandlungen, wie bei kommerziellen, klassischen Denim-Waren.



Beispiel 3: Verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der dort beschriebenen Farbstoff-Formulierungen, 30 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (4) und 10 Gew.-% Dispergator, 5 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (3) und 10 Gew.-% Dispergator und 20 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (2) und 10 Gew.-% Dispergator und erhöht die Soda-Menge auf 20 g/l und die Menge Natriumhydrosulfit auf 6 g/l, so erhält man eine egale, olive-grüne Baumwoll-Färbung von hoher Farbstärke mit der typischen, im Faserquerschnitt ringförmigen Farbstoffverteilung, bei der sich die Farbstoffe nur an der Oberfläche der Faser befinden (sichtbar mittels Mikroskop). Die Färbung ergibt die typischen Abrieb-Muster in „stone-wash“-Behandlungen, wie bei kommerziellen, klassischen Denim-Waren.

Beispiel 4: Verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der dort beschriebenen Farbstoff-Formulierungen, 20 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (4) und 10 Gew.-% Dispergator und 60 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (3) und 10 Gew.-% Dispergator und erhöht die Soda-Menge auf 20 g/l und die Menge Natriumhydrosulfit auf 6 g/l, so erhält man eine egale, braune Baumwoll-Färbung von hoher Farbstärke mit der typischen, im Faserquerschnitt ringförmigen Farbstoffverteilung, bei der sich die Farbstoffe nur an der Oberfläche der Faser befinden (sichtbar mittels Mikroskop). Die Färbung ergibt die typischen Abrieb-Muster in „stone-wash“-Behandlungen, wie bei kommerziellen, klassischen Denim-Waren.

Beispiel 5: Verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der dort beschriebenen Farbstoff-Formulierungen, 70 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (4) und 10 Gew.-% Dispergator und 5 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (1) und 10 Gew.-% Dispergator und erhöht die Soda-Menge auf 20 g/l und die Menge Natriumhydrosulfit auf 6 g/l, so erhält man eine egale, schwarze Baumwoll-Färbung von hoher Farbstärke mit der typischen, im Faserquerschnitt ringförmigen Farbstoffverteilung, bei der sich die Farbstoffe nur an der Oberfläche der Faser befinden (sichtbar mittels Mikroskop). Die Färbung ergibt die typischen Abrieb-Muster in „stone-wash“-Behandlungen, wie bei kommerziellen, klassischen Denim-Waren.

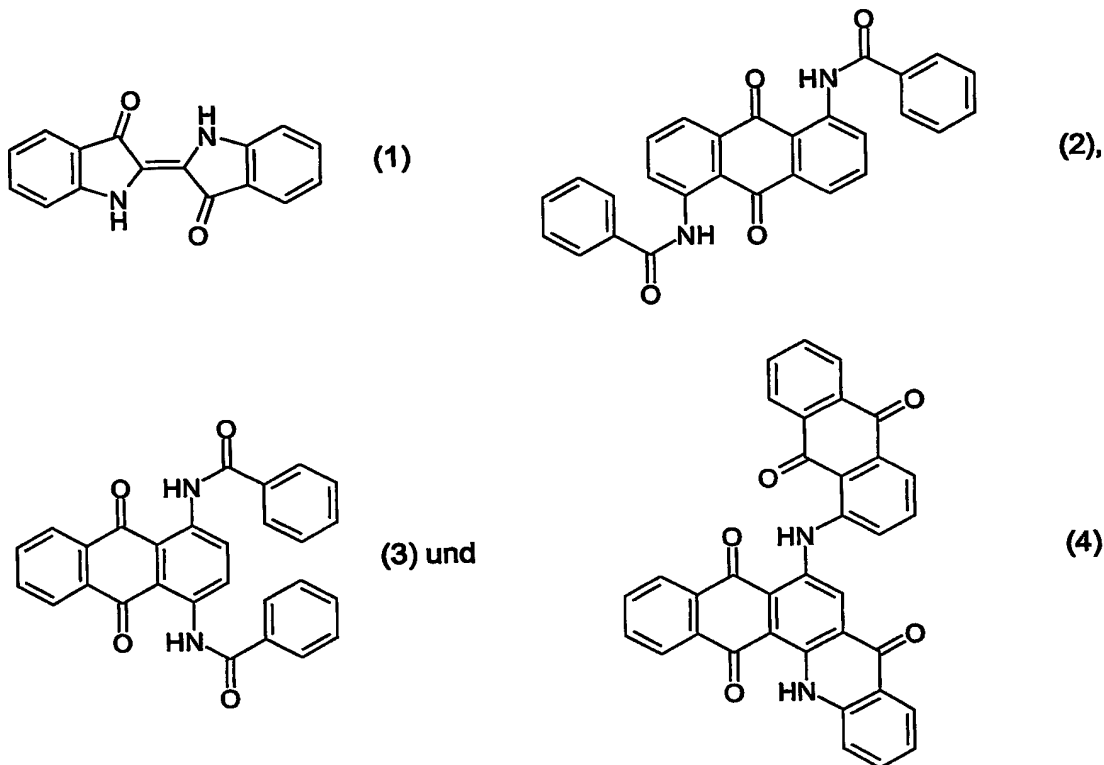
**Beispiel 6:** Verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle der dort beschriebenen Farbstoff-Formulierungen, 5 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (1) und 10 Gew.-% Dispergator und 10 g/l einer Farbstoff-Formulierung, enthaltend 10 Gew.-% fein gemahlenes Pigment der Formel (2) und 10 Gew.-% Dispergator, so erhält man eine egale, grüne Baumwoll-Färbung von hoher Farbstärke mit der typischen, im Faserquerschnitt ringförmigen Farbstoffverteilung, bei der sich die Farbstoffe nur an der Oberfläche der Faser befinden (sichtbar mittels Mikroskop). Die Färbung ergibt die typischen Abrieb-Muster in „stone-wash“-Behandlungen, wie bei kommerziellen, klassischen Denim-Waren.

**Beispiele 7 bis 12:** Verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 6 beschrieben, verwendet jedoch anstelle eines Gewebestücks aus 100%iger gebleichter Baumwolle ein Gewebestück aus 100%iger Rohbaumwolle, so erhält man ebenfalls egale Baumwoll-Färbungen von hoher Farbstärke mit der typischen, im Faserquerschnitt ringförmigen Farbstoffverteilung, bei der sich die Farbstoffe nur an der Oberfläche der Faser befinden (sichtbar mittels Mikroskop). Die Färbung ergibt die typischen Abrieb-Muster in „stone-wash“-Behandlungen, wie bei kommerziellen, klassischen Denim-Waren.

**Beispiele 13 bis 19:** Verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 6 beschrieben, verwendet jedoch anstelle eines Gewebestücks aus 100%iger gebleichter Baumwolle ein an den Enden verknüpfter Garnstrang aus 100%iger Rohbaumwolle, so erhält man ebenfalls egale Baumwoll-Färbungen von hoher Farbstärke mit der typischen, im Faserquerschnitt ringförmigen Farbstoffverteilung, bei der sich die Farbstoffe nur an der Oberfläche der Faser befinden (sichtbar mittels Mikroskop). Die Färbung ergibt die typischen Abrieb-Muster in „stone-wash“-Behandlungen, wie bei kommerziellen, klassischen Denim-Waren.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien, wobei man das Fasermaterial mit mindestens zwei Farbstoffen aus der Gruppe der Formeln



in Kontakt bringt.

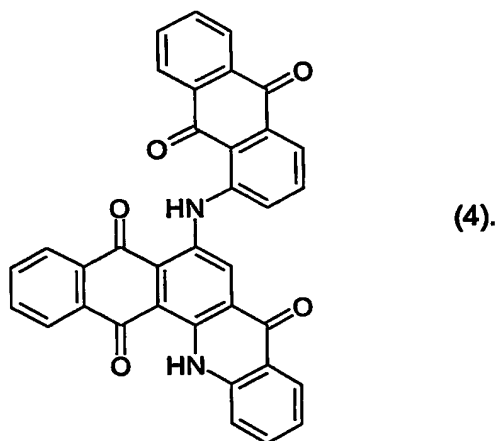
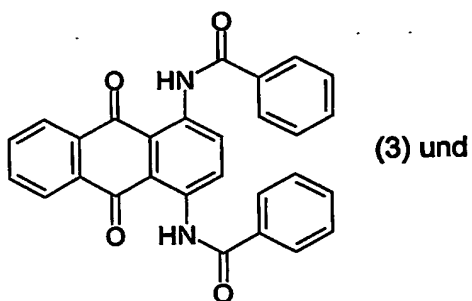
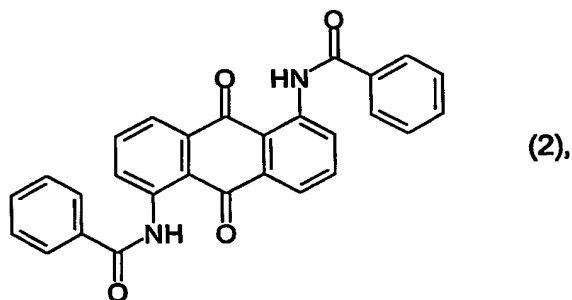
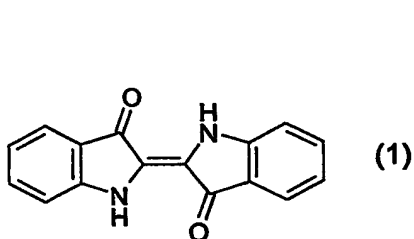
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem pH-Wert von 10,2 bis 11,5 färbt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem pH-Wert von 10,8 bis 11,4 färbt.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Natriumcarbonat als Alkali verwendet.

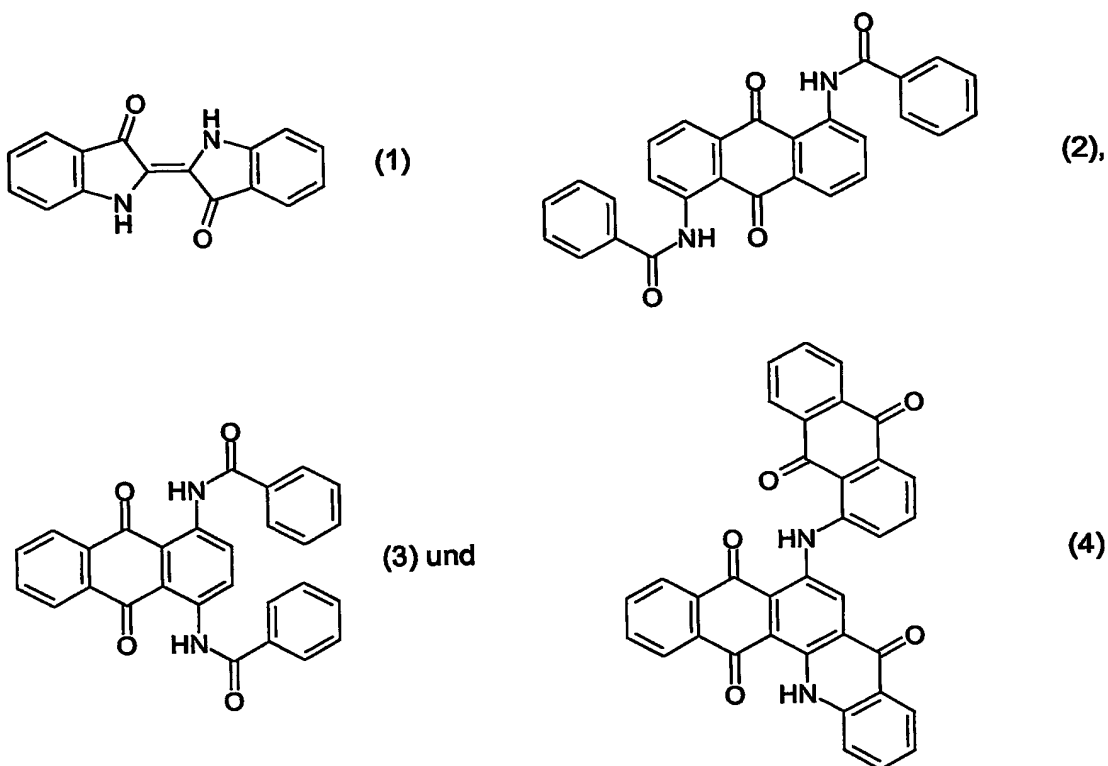
5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Natriumcarbonat in einer Menge von 5 bis 15 g/l verwendet.

6. Verfahren gemäss Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Natriumcarbonat in einer Menge von 8 bis 12 g/l verwendet.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Farbstoffe nach dem Foulardverfahren appliziert.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Färbeprozess kontinuierlich in mehreren Zügen durchführt.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den Färbeprozess auf einer Strangfärbemaschine oder Breitfärbemaschine durchführt.
10. Farbstoffmischungen enthaltend mindestens zwei Farbstoffen aus der Gruppe der Formeln



### Zusammenfassung

Ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien, wobei man das Fasermaterial mit mindestens zwei Farbstoffen aus der Gruppe der Formeln



in Kontakt bringt, ergibt egale und farbstarke Färbungen.